

Requested document:

[JP2004161867 click here to view the pdf document](#)

SILICON-BASED ALKALI-SOLUBLE RESIN

Patent Number:

Publication date: 2004-06-10

Inventor(s): KOMURO KATSUHIKO; SUZUKI HIROSHI

Applicant(s): TOAGOSEI CO LTD

Requested Patent: ☐ [JP2004161867](#)

Application Number: JP20020328783 20021112

Priority Number(s): JP20020328783 20021112

IPC Classification: C08G77/14; G03F7/039; G03F7/075; H01L21/027

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicone-based alkali-soluble resin which overcomes the low condensation rate of an organosilicon compound alone represented by general formula (1) and solves the problem of a conventional resin synthesized using an alkali-soluble group-containing chlorosilane.

SOLUTION: The silicone-based alkali-soluble resin is obtained by hydrolytic cocondensation of an organosilicon compound represented by general formula (1) (R1 is a 1-3C alkyl group) and an organosilicon compound represented by formula (2) (R2 is a 1-3C alkyl group).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-161867

(P2004-161887A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl.⁷

CO8G 77/14

GO3F 7/039

G03 F 7/075

H O 1 L 21/027

F1

C08G 77/14

GO 3 F 7/039 601

GO 3 F 7/075 5 1 1

H01L 21/30 502R

テーマコード (参考)

2H025

4 J 035

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-328783 (P2002-328783)

(22) 出題日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(71) 出願人: 000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 小室 勝彦

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亞合成株式会社新製品開発研究所内

(72) 発明者 鈴木 浩

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東

亞合成株式会社新製品開発研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AB16 AC08 AD03

BE00 BE10 BG00 BJ10 CB33

4J035 BA14 CA10N CA101 EA01 EB02

LA03 LB16

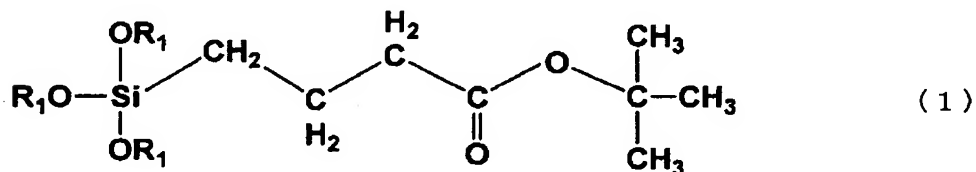
(54) 【発明の名称】 ケイ素系アルカリ可溶性樹脂

(57) 【要約】

【課題】下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物単独の縮合速度が遅い点を克服すると共に、アルカリ可溶性基を含むクロロシラン類を用いて合成される従来の樹脂の問題点を解消したケイ素系アルカリ可溶性樹脂を提供する。

【解決手段】下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物（１）と下記一般式（２）で表される有機ケイ素化合物２とを加水分解共縮合してなるケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【化 1】



(式中、R₁は、炭素数1から3のアルキル基を示す)

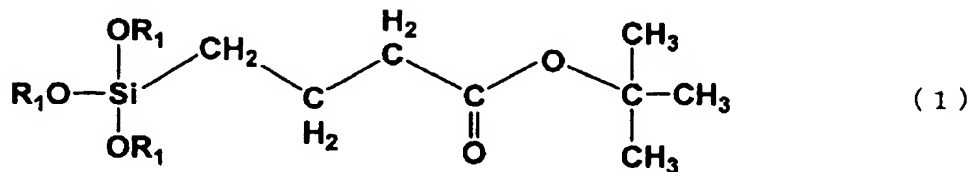
【化 2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物(1)と下記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物(2)とを加水分解共縮合してなるケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【化 1】



10

(式中、 R_1 は、炭素数 1 から 3 のアルキル基を示す)

【化 2】



20

(式中、 R_2 は、炭素数 1 から 3 のアルキル基を示す)

【請求項 2】

有機ケイ素化合物(2)の仕込み割合が有機ケイ素化合物(1) 1 モル当たり 10 モル以下であることを特徴とする請求項 1 記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 3】

数平均分子量が 500 ~ 100,000 であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 4】

有機ケイ素化合物(1)及び有機ケイ素化合物(2)におけるアルコキシ基の全てを加水分解共縮合するのに必要な理論量以上の水を存在させて加水分解共縮合させてなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

30

【請求項 5】

樹脂末端シラノール基をトリメチルシリル化してなる請求項 1 乃至請求項 4 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂に光酸発生剤を配合してなる感光性ケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セーブチルエステル基を有するアルコキシシランの加水分解共縮合を用いて調製される、感光性を有するアルカリ可溶性樹脂に関する。

【0002】

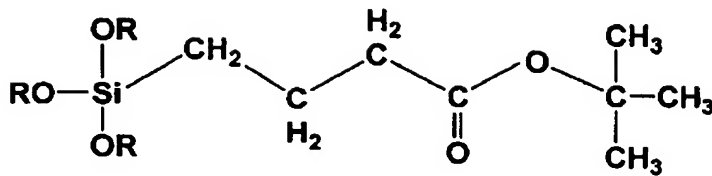
【従来の技術】

下記一般式(3)で表される有機ケイ素化合物の加水分解縮合物は、L O Y により報告されている(非特許文献 1)。

【非特許文献 1】

マクロモレキュールズ(Macromolecules), 2002, 35, P 2452 50

- 2 4 5 4 .
 【 0 0 0 3 】
 【 化 3 】



(3)

10

【 0 0 0 4 】

(式中、Rは、炭素数1または2のアルキル基を示す)

【 0 0 0 5 】

しかし、上記一般式(3)で表される有機ケイ素化合物は、縮合速度が遅く、成膜性を有する程度に縮合させるには1週間以上の縮合時間を要する。従って、上記一般式(3)で表される有機ケイ素化合物単独では、成膜材料の原料として実用的でなく、工業的な面を考えると、より短時間で縮合させることができる材料が望まれている。

【 0 0 0 6 】

一方、ケイ素系アルカリ可溶性樹脂として多数の樹脂が知られている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3)。

20

【特許文献1】

特開平11-327143号公報

【特許文献2】

特開2001-5185号公報

【特許文献3】

特開2001-154366号公報

【 0 0 0 7 】

しかし、これらの樹脂の製法では、アルカリ可溶性基を含むクロロシラン類が用いられているため、塩素が問題となり易い分野で生成物を用いる場合には、生成物における塩素の含有率を極めて小さくする必要であり、原料の取り扱いにも注意を要する。また、これらの樹脂を得る反応は脱塩反応であるため、工業的規模にスケールアップを行う場合、ろ過工程において問題が生じる場合が多い。

30

【 0 0 0 8 】

合成法に着目すると、従来の方法は、樹脂中に残存しているシラノール基を反応点とし、感光性基を導入しているため、厳密に樹脂組成の設計を行うことは困難であった。

従って、樹脂組成を厳密に制御して合成できるケイ素系アルカリ可溶性樹脂が強く望まれている。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記一般式(3)で表される有機ケイ素化合物の縮合速度が遅い点を克服すると共に、アルカリ可溶性基を含むクロロシラン類を用いて合成される従来の樹脂の問題点、即ち以下の3点を解消したケイ素系アルカリ可溶性樹脂を提供するものである。

40

- ・ 目的の樹脂を得るには、煩雑な脱ハロゲン化工程が必要である。
- ・ 工業的規模へのスケールアップの際に障害となり易いろ過工程が必要である。
- ・ 樹脂組成の厳密な制御が困難である。

【 0 0 1 0 】

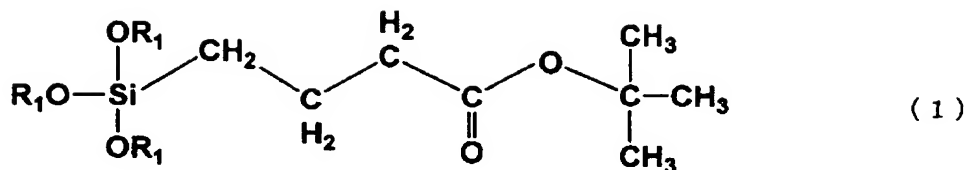
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物(1)と下記一般式(2)で表される有機ケイ素化合物(2)とを加水分解共縮合してなるケイ素系アルカリ可溶性樹脂である。

50

【0011】

【化4】



【0012】

(式中、R₁は、炭素数1から3のアルキル基を示す)

【0013】

【化5】



【0014】

(式中、R₂は、炭素数1から3のアルキル基を示す)

以下、本発明について詳述する。

【0015】

【発明の実施の形態】

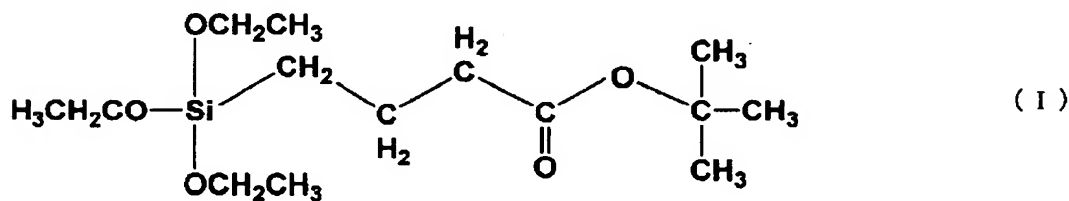
「アルコキシシラン」

上記一般式(1)及び上記一般式(2)におけるR₁およびR₂は炭素数1から3のアルキル基である。その中でも、原料が得易く、合成が容易なことから、一般にエチル基が好ましい。

最も好ましい有機ケイ素化合物(1)は、以下の構造式で示される化合物(I)(以下、TES-Buと略す)であり、最も好ましい有機ケイ素化合物(2)は、テトラエトキシシランである。

【0016】

【化6】



【0017】

「ケイ素系アルカリ可溶性樹脂」

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、例えば次のようにして製造することができる。樹脂骨格を形成させる有機ケイ素化合物(1)および有機ケイ素化合物(2)、触媒、水及び溶媒を反応器に加え、これらを行うことにより、ベース樹脂が得られる。

好ましい触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸及び酢酸等の酸触媒、並びに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等がある。

好ましい溶媒としては、水、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジ

10

20

30

40

50

イソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びブタノール等の極性溶媒、並びにヘキサン、ペンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム及び塩化メチレン等の非極性溶媒がある。

【0018】

有機ケイ素化合物(2)の好ましい仕込み割合は、有機ケイ素化合物(1)1モル当たり10モル以下であり、より好ましくは、0.01~4モルであり、最も好ましくは、0.1~3モルである。もし、有機ケイ素化合物(2)の仕込み割合を有機ケイ素化合物(1)の1モル当たり10モルより大きくすると、これらの加水分解共縮合物はゲル化物になってしまう恐れがある。

【0019】

有機ケイ素化合物(1)及び有機ケイ素化合物(2)の加水分解共縮合を行う際、これらの化合物におけるアルコキシ基の全てを加水分解共縮合するのに必要な理論量以上の水を存在させることが好ましい。

【0020】

樹脂末端にフリーのシラノール基が残る場合、予期せぬ反応が起こることを防止するため、フリーのシラノールの水素を保護基で置換しておくことが望ましい。

好ましい保護基として、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、セーブチルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、ジシクロヘキシルメチルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリビニルシリル基、ジビニルメチルシリル基及びジメチルビニルシリル基等がある。

フリーのシラノール基をトリメチルシリル基で保護する場合、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等のシランカップリング剤で処理することにより、容易にトリメチルシリル化することができる。

好ましいシランカップリング剤としては、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルフェニルシラン、トリメチルシラノール及びセーブチルアミノトリメチルシラン等のアミノシラン類並びにシラノール類がある。

【0021】

上記のように十分な水を存在させて加水分解共縮合を行い、樹脂末端に生成したフリーのシラノール基を保護することにより、原料として仕込んだ二種類の有機ケイ素化合物を完全に反応させることができ、安定な樹脂として組成を制御することができる。

【0022】

ケイ素系アルカリ可溶性樹脂の好ましい数平均分子量は、500~100,000である。本発明において、有機ケイ素化合物(2)を併用することにより、成膜性を有するケイ素系アルカリ可溶性樹脂を短時間で合成することができる。

【0023】

本発明の樹脂は、酸性またはアルカリ性で放置されると、予期せぬ反応が起こるので、所定の合成反応が終了した後、十分に水洗し、樹脂のPHをほぼ中性とすることが好ましい。

【0024】

〔光酸発生剤の配合と成膜化〕

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂に光酸発生剤を配合することにより、本発明の樹脂に感光性を付与することができる。

【0025】

好ましい光酸発生剤としては、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩等のオニウム塩、ベンジルトリシレート、ベンジルスルホネート等のスルホン酸エステル、

10

20

30

40

50

ジプロモビスフェノールA、トリスジプロモフロビルイソシアヌレート等のハロゲン類が例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。

光酸発生剤の好ましい添加量は、ケイ素系アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して0.1~20質量部であるのが好ましく、添加量がこれより少ないと実用的な光感度が得られないことがあり、これより多い場合には膜質や解像性が低下することがある。

成膜用材料として用いるには、通常、本発明の樹脂に溶剤を配合する。好ましい溶剤としては、フロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、n-ブチルエーテル、メチルイソブチルケトン等がある。

【0026】

光酸発生剤及び溶剤を配合したケイ素系アルカリ可溶性樹脂を被加工基板上に塗布する場合、スピンコート法が使用可能である。塗布膜厚は、0.01~1.0 μ mが好ましい。

【0027】

〔露光-現像工程〕

光酸発生剤を含有したケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、露光により光酸発生剤から発生する酸触媒により、樹脂中の保護基であるセーブチル基が脱保護し、アルカリ可溶性が発現する。露光後さらに加熱することにより、脱保護反応が促進される。

【0028】

〔発明の効果〕

本発明によって、簡便な製法にて、組成の明確なケイ素系アルカリ可溶性樹脂が提供される。

本発明の樹脂を得る反応中にはハロゲンの発生がなく、また塩の生成を伴わないため、従来の合成法で必須であったろ過工程（脱塩工程）を省略することができる結果、本発明の樹脂は簡便な工程管理により合成可能になった。

また、有機ケイ素化合物（1）と有機ケイ素化合物（2）からなる二種類の原料の仕込み比により樹脂の組成が決定されるため、樹脂組成の設計を容易に行うことができる。

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、化学増幅型レジストのレジスト樹脂としても有用である。露光部の官能基が脱保護することにより、フリーのカルボン酸が生成し、優れたアルカリ可溶性を発現する。

【0029】

〔実施例〕

以下、本発明を参考例および実施例によって具体的に説明する。

以下、本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂をベース樹脂と略す。

【0030】

〔ベース樹脂の合成〕

実施例1

磁気 子を備えた反応器にTES₇Bu（75g、244.8mmol）、テトラエトキシシラン（51g、244.8mmol）、10%塩酸水溶液（4.2g）、水（23.4g）、アセトン（60g）を加え、室温にて24時間 した。GPCを用いて、TES₇Buおよびテトラエトキシシランが完全に消費されていることを確認した。反応溶液にトルエン600mLを加え、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ紙でろ過し、ろ液を回収した。減圧下にて、ろ液中の揮発成分、溶媒を留去し、トルエン600mLを加えた。1.1.1.3.3.3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）（39.6g、244.8mmol）をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化させた。室温にて2時間 後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDSを留去した。トルエン600mL、水200mLを加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂（分子量：M_n = 4600、M_w/M_n = 1.7）を合成した（72g、90%）。

【0031】

この樹脂について、270MHzの¹H-NMRの測定を行ったところ、第1図のスペク

10

20

30

40

50

トルを得た。δ値とその帰属は表1のとおりであった。これにより得られた樹脂は、セブチルエステルを含有するケイ素樹脂であることが確認できた。

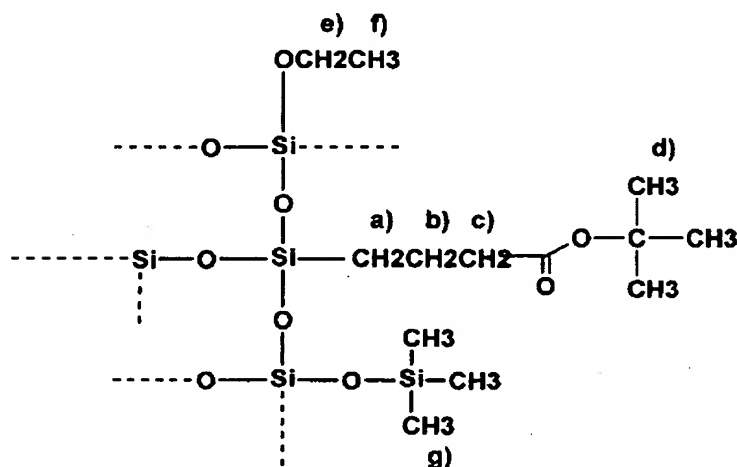
【 0 0 3 2 】

【表 1】

測定法	δ (ppm)	帰属
NMR	0. 1	g)
	0. 7	a)
	1. 2	f)
	1. 4	d)
	1. 7	b)
	2. 2	c)
	3. 8	e)

【 0 0 3 3 】

【化 7】



【 0 0 3 4 】

实施例 2

実施例 1 の加水分解縮合を 60℃にて行った以外、同様な方法にてベース樹脂（分子量： $M_n = 4500$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ ）の合成を行った。

【 0 0 3 5 】

实施例 3

実施例 1 の加水分解縮合をイソプロピルアルコール中にて行った以外、同様な方法でペー
ス樹脂（分子量： $M_n = 4800$ 、 $M_w/M_n = 1.5$ ）の合成を行った。

【 0 0 3 6 】

实施例 4

磁気 子を備えた反応器にTES7Bu (1.88g、6.12mmol)、テトラエトキシシラン (0.42g、2.04mmol)、10%塩酸水溶液 (0.07g)、水 (0.39g)、アセトン (1g) を加え、室温にて24時間 した。GPCを用いて、TES7Buおよびテトラエトキシシランが完全に消費されていることを確認した。反応溶液にトルエン20mLを加え、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ紙でろ過し、ろ液を回収した。減圧下にて、ろ液中の揮発成分、溶媒を留去し、トルエン20mLを加えた。1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラサン (HMDS) (0.66g、4.08mmol) をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化した。室温にて2時間 後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDS

を留去した。トルエン20mL、水20mLを加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂（分子量： $M_n = 3000$ 、 $M_w/M_n = 5.8$ ）を合成した（72%、90%）。

【0037】

〔光酸発生剤の配合と成膜化〕

実施例5

実施例1にて合成したベース樹脂（1.0g）にMIBK（15.6g）を加え、6wt%のMIBK溶液を調製した。調製したベース樹脂の6wt%MIBK溶液にトリフェニルスルホニウムトリフレート（0.05g）を加え、溶解させた。この溶液を0.5mLシリンジに取り、3インチシリコンウエハーにスピンコートした（スピンコート条件：2500rpm、10秒）。スピンコートしたシリコンウエハーをホットプレートで、110℃、2分ベークし、溶媒を揮発させた。膜厚は、0.27 μ mであった。

【0038】

〔露光－現像工程〕

実施例6

実施例5にて調製したシリコンウエハーにマスクを設置し、UV（254nm）を用いて露光した（17mJ/cm²）。シリコンウエハーを110℃、2分ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）溶液に浸漬させた（室温、2分）。シリコンウエハーを水洗し、露光部分がアルカリ可溶性を示したことを目視にて確認した。

【0039】

比較例1（テトラエトキシシランが存在しない場合）

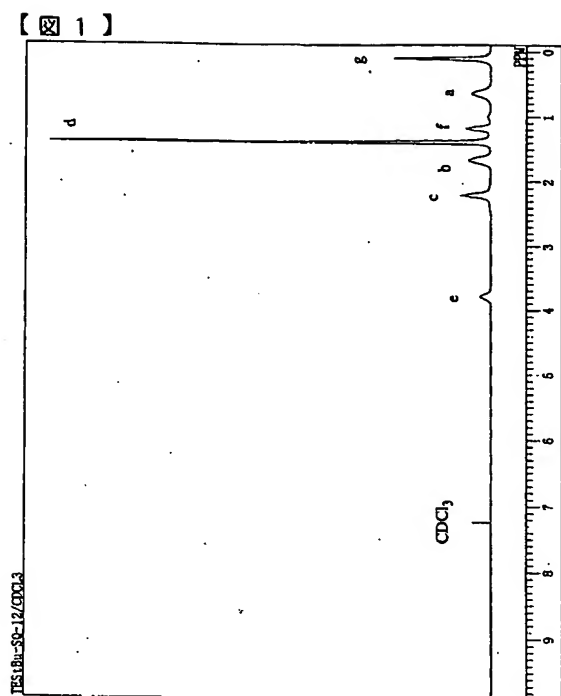
磁気ろ過ろ過装置を備えた反応器にTESiBu（5g、16.8mmol）、10%塩酸水溶液（0.14g）、水（0.78g）、アセトン（2g）を加え、室温にて24時間反応させた。GPCを用いて、TESiBuが完全に消費されていることを確認した。反応溶液にトルエン20mLを加え、無水硫酸マグネシウムを加え脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ紙でろ過し、ろ液を回収した。減圧下にて、ろ液中の揮発成分、溶媒を留去し、ベース樹脂（分子量： $M_n = 1300$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ ）を得た（2.9g、92%）。

実施例5と同様に、得られたベース樹脂の成膜を試みたが、ハジキが多く、成膜が困難であった。本樹脂は、TMAHに溶解した。

【0040】

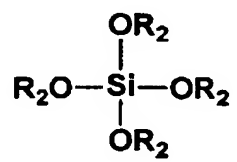
〔図面の簡単な説明〕

【図1】第1図は実施例1で得られた生成物の¹H-NMRスペクトルを示す。



フロントページの続き

【要約の続き】



(2)

(式中、R₂ は、炭素数1から8のアルキル基を示す)

【選択図】

なし